

Helsinki 24.5.2004

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 16 JUN 2004

WIPO

PCT



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20030612

Tekemispäivä
Filing date

23.04.2003

Kansainvälinen luokka
International class

B01D

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä metallurgisessa prosessissa syntyvän jätemateriaalin
käsittämiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä
Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä,
patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the
description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent
Office.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Marketta Tehikoski

Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001
Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No.
1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and
Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Telefax: 09 6939 5328
Telefax: + 358 9 6939 5328

MENETELMÄ METALLURGISESSA PROSESSISSA SYNTYVÄN JÄTE-MATERIAALIN KÄSITTELEMISEKSI

5 Keksintö kohdistuu menetelmään metallurgisessa teollisuudessa syntyvän hienojakoisen jätemateriaalin suodattavuuden ja pesutuloksen parantamiseksi. Menetelmän mukaisesti ensimmäiseen jätesakkaan lisätään ennen suodatusta jotain toista hienojakoista kiintoainetta, jota myös poistetaan prosessista, ja joka pysyy stabiilina samoissa olosuhteissa kuin ensimmäinenkin jätesakka.

10

Jätteeksi poistettavasta niukkaliukoisesta sakasta pitää neste poistaa mahdollisimman hyvin jo ensinnäkin jätemäärän pitämiseksi pienenä. Kiintoaineessa mukana oleva neste saattaa sisältää arvoaineita, joiden talteenottaminen on taloudellisesti perusteltua. Lisäksi on erityisen tärkeää, 15 että nesteeseen (=sakkaan jäävä kosteus) jäävien ympäristön kannalta haitallisten aineiden pitoisuudet ja määrät ovat mahdollisimman pienet. Nämä haitalliset aineet joko kulkeutuvat jätealueelle tai ne on useimmissa tapauksissa erikseen saatettava liukenemattomaan muotoon usein kalliilla erillisellä käsittelyvaiheella. Erityisesti, kun kyseessä on hienojakoinen liete, 20 lietteen suodattavuus on usein heikko. Suodattavuutta on yleisesti parannettu käyttämällä esimerkiksi flokkulantteja, jotka ovat yleensä jotain orgaanisia yhdisteitä. Eräs tapa parantaa hienojakoisen materiaalin suodatusta on saostaa ensin esimerkiksi saostusrummun tai -nauhan pinnalle kerros piimaata tai jotain siitä muodostettua yhdistettä. Tällaista on 25 kuvattu esimerkiksi US-patentissa 5,223,153, jossa poistetaan raudan hydroksideja vedestä kalsiumsilikaattiapuaineen avulla. Kalsiumsilikaatti otetaan ainakin osittain talteen suodatuksen jälkeen.

30 Kun kysymys on metallurgisessa teollisuudessa syntyvästä jätemateriaalista, ei ole kannattavaa käyttää suodatuksen apuaineita, jotka pitää ottaa talteen suodatuksen jälkeen.

Tämän keksinnön mukaisesti on nyt todettu, että metallurgisessa teollisuudessa syntyvän, ensimmäisen hienojakoisen jättemateriaalin suodatuvuutta voidaan parantaa sekoittamalla jättemateriaaliin ennen suodatusvaihetta ainakin yhtä toista hienojakoista jättemateriaalia, joka pysyy

5 stabiilina samanlaisissa olosuhteissa kuin ensimmäinenkin jättemateriaali. On edullista, että toisen jättemateriaalin raekoko on suurempi kuin ensimmäisen jättemateriaalin raekoko, ja/tai jättemateriaalien raemuodot eroavat selvästi toisistaan ja/tai materiaalit ovat pintavaraukseltaan vastakkaismerkkisiä.

10 Menetelmälle on eduksi, että suuremman raekoon omaavan jättemateriaalin määrä on 5 – 50 % pienemmän raekoon omaavaan materiaaliin määrästä.

Keksinnön olennaiset tunnusmerkit käyvät esille oheisista vaatimuksista.

15 Keksinnön mukaista ratkaisua voidaan soveltaa esimerkiksi sinkin hydro-metallurgisen valmistuksen yhteydessä syntyvien, prosessista poistettavien sakkojen käsittelyssä. Tässä yhteydessä ensimmäisellä jättemateriaalilla tarkoitetaan rautasakkaa ja toisella jättemateriaalilla kipsisakkaa. Keksintö ei ole kuitenkaan rajoitettu sinkin valmistukseen, vaan menetelmää voidaan

20 käyttää myös muiden jättemateriaalien yhdistämisessä niiden suodatuvuuden ja pesutuloksen parantamiseksi, mikäli ne ovat stabiileja samoissa olosuhteissa. Siten menetelmää voidaan käyttää esimerkiksi metallihydroksidisakkojen ja kipsisakan, mutta myös muiden raekooltaan ja -muodoltaan eroavien ja/tai polaarisia ryhmiä sisältävien metallurgisessa teollisuudessa

25 syntyvien sakkojen suodattamisessa.

Sulfidinen sinkkirikaste käsittää merkittävän määrän rautaa, ja tämä poistetaan prosessista joko götiittinä, jarosiittina tai hematiittina. Prosessivaiheisiin kuuluu sinkin liuottaminen rikasteesta tai pasutteesta, ja raudan

30 saostus halutussa muodossa. Sinkkisulfaattiliuos johdetaan liuospuhdistuksen kautta sinkin elektrolyyttiseen talteenottoon. Kiintoaineen kulun kannalta prosessin viimeisenä vaiheena on raudan saostus, jolloin liete, joka

sisältää kiintoaineessa olevaa rautaa ja sinkkisulfaattipitoisen liuoksen, johdetaan suodatuksen.

Erityisesti jarosiittisakka on hyvin hienojakoista, sen raekoko vaihtelee 5-25
 5 μm :n välillä riippuen jarosiittilaadusta ja sen suodattavuus ja erityisesti
 pesutulos on heikko. Jarosiittisakka muodostuu pallomaisista kiteistä. Kun
 sakka jää kosteaksi, se tarkoittaa, että siihen jää kosteuden mukana myös
 vesiliukoisia metalleja kuten juuri sinkkiä kadmiumia ja rautaa sekä lisäksi
 rikkihappoa. Sinkin määrä halutaan saada mahdollisimman alhaiseksi
 10 prosessin tuottavuuden vuoksi ja kadmium on haitallinen aine jätteessä,
 mutta myös rauta on myös saostettava ja happo neutraloitava ennen
 jätealueelle johtamista. Sakkaa pestään vedellä suodatuksen aikana, mutta
 siitä huolimatta sakkaan jää yleensä pieni määrä metalleja. On kuitenkin
 selvää, että sakkaan jääneet metallijäämät käsitellään liukenemattomiksi
 15 ennen sakan johtamista varastoalueelle. Vesiliukoisten metallien neutra-
 loinnissa käytetään apuaineena esimerkiksi hydroksidia, kuten natrium-
 hydroksidia, ja tämän jälkeen metallit saostetaan sulfidiyhdisteellä liukene-
 mattomiksi sulfidiyhdisteiksi. Neutraloinnin apuaineen hinta muodostaa
 merkittävän osan jätemateriaaliksi menevän rautasakan käsittelykustan-
 20 nuksista, joten sakassa olevien liukoisten metallien neutralointi- ja sulfidointi-
 käsittelyn kustannukset alenevat oleellisesti, kun rautasakan suodattavuus ja
 pesutulos saadaan paranemaan.

Rautasakan, erityisesti jarosiittisakan, suodattavuus paranee jonkin verran,
 25 kun sille suoritetaan vaahdotus rikkirikasteen erottamiseksi sakasta. Rikki-
 rikasteen erotus rautasakasta varmistaa, että rautasakassa ei tapahdu
 mitään ei-haluttuja muutoksia varastoinnin aikana rikin ja raudan mahdol-
 listen reaktioiden tuloksena. Rikkirikaste ei siis välttämättä pysy stabiilina
 samanlaisissa olosuhteissa kuin rautasakka.

30

Elektrolyysiin menevässä sinkkisulfaattiliuoksessa on yleensä mukana myös
 jonkin verran magnesiumia. Magnesium ei aiheuta sinkkipitoisen raaka-

aineen liuotuksessa ongelmia eikä myöskään liuospuhdistuksessa. Elektrolyysissä magnesium kuitenkin lisää voimakkaasti energian kulutusta ja laskee liuoksen sinkkipitoisuutta, mikä nostaa liuoskiertoja ja lisää höyryn-
 5 kulutusta liuospuhdistuksessa. Optimaalisen Mg-tason saavuttamiseksi Mg-
 tasoa säädetään ajamalla osa rautasakan suotimien suodoksista
 magnesiuminpoistoon.

Mg-poisto perustuu metallien hydroksidisaostukseen, jolloin käytetään
 esimerkiksi kalsiumhydroksidia neutralointiaineena. Periaatteena on ottaa
 10 osa rautasakan suodoksesta sivuvirtaan, neutraloida tämän liuoksen
 sisältämä vapaa rikkihappo ja saostaa pääosa liuoksen metalleista
 magnesiumia lukuun ottamatta kipsi-hydroksidisakkana. Magnesiumin poisto
 kierrosta tapahtuu johtamalla Mg-pitoinen liuos ensin vesien käsittelyyn ja
 poistamalla sen jälkeen liuos pois sinkkiprosessista. Kipsi-hydroksidisakan
 15 metallihydroksidit liuotetaan paluuhappoon, joka johdetaan sinkin raaka-
 aineen liuotukseen, ja liuotusjäännöksenä syntyvä kipsisakka on jätesakkaa.
 Kipsisakan keskimääräinen raekoko on vähintään kaksinkertainen rauta-
 sakan raekokoon nähden ja syntyvät kiteet ovat neulasmaisia. Kipsisakka
 pysyy stabiilina samoissa olosuhteissa kuin sinkin valmistuksen yhteydessä
 20 syntyvä rautasakkakin, olipa kyseessä götiitti, jarosiitti tai hematiitti.

Nyt on todettu, että yhdistämällä karkeamman raekoon omaava kipsipitoinen
 jätemateriaali rautapitoiseen jätemateriaaliin ennen suodatusta, yhteisakan
 suodattavuus paranee olennaisesti verrattuna aikaisempaan rautasakan
 25 suodattavuuteen. Kysymys on nähtävästi siitä, että kipsisakan neulasmaiset
 kiteet saavat rautasakan huokoisemmaksi, jolloin suodattavuus paranee.
 Kun suodattavuus paranee, se tarkoittaa myös sitä, että rautasakassa oleva,
 metalleja sisältävä liuos peseytyy pois entistä paremmin suodatuksen
 yhteydessä tapahtuvassa vesipesussa, ja sakkaan jäävä kosteus on pääosin
 30 vettä. Tämä voi olla mahdollista saada myös eri apuaineiden avulla, mutta ne
 nostavat joka tapauksessa prosessin kokonaiskustannuksia. On

osoittautunut, että kipsisakan edullinen määrä on 10 – 30 % rautasakan määrästä.

Keksintöä kuvataan tarkemmin vielä oheisen esimerkin avulla.

5

Esimerkki

Suoritettiin tarkastelu, miten tuotantomittakaavassa sinkkiä valmistavan laitoksen jarosiittisakan suodattavuus muuttui, kun otettiin käytäntöön keksinnön mukainen tapa sekoittaa kahta eri raekoon omaavaa sakkaa keskenään. Tarkasteltavan jakson pituudeksi otettiin puoli vuotta, jolloin satunnaisten vaihteluiden merkitys minimoituu.

Ensimmäisen kolmen kuukauden aikana jarosiittisakan suodatus tapahtui perinteiseen tapaan useammalla nauha-suotimella. Jarosiittisakan raekoko oli luokkaa 3 μm . Kipsisakka suodatettiin joko erikseen, tai jos sen määrä oli vähäinen, sakka lisättiin satunnaisesti yhden suotimen syöttösäiliöön tai suoraan yhdelle nauhasuotimelle.

Seuraavan kolmen kuukauden jakson aikana kipsisakka lisättiin jarosiittisakkaan niin, että sakat ehtivät sekoittua keskenään ennen niiden johtamista nauhasuotimille. Siten kullekin suotimelle tuli tasaisesti myös kipsisakkaa. Suotimien lukumäärä oli edelleen sama kuin ensimmäisessäkin vaiheessa. Lisätyn kipsisakan määrä oli luokkaa 10 - 25% jarosiittisakan määrästä. Kipsisakan raekoko oli luokkaa 15 μm . Suodatuksen jälkeen vesiliukoiset metallit sakat neutraloitiin natriumhydroksidin avulla ja sulfidoitiin liukenemattomiksi yhdisteiksi. Todettiin, että jälkimmäisellä kolmen kuukauden jaksolla NaOH-kulutus oli laskenut alle puoleen aikaisemmasta. Suodatettavissa sakkamäärissä ja prosessiolosuhteissa ei tarkastelun alaisessa ajanjaksossa tapahtunut muita merkittäviä muutoksia.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä metallurgisessa teollisuudessa syntyvän ensimmäisen hienojakoisen jätemateriaalin suodattavuuden parantamiseksi, **tunnettu** siitä että, ensimmäiseen jätemateriaaliin lisätään ennen suodatusta ainakin yhtä toista hienojakoista jätemateriaalia, jonka raekoko on joko suurempi kuin ensimmäisen jätemateriaalin raekoko, ja/tai jonka raemuoto selvästi eroaa ensimmäisen jätemateriaalin raemuodosta, ja/tai jonka pintavaraus on vastakkaismerkkinen kuin ensimmäisen jätemateriaalin, ja jotka materiaalit pysyvät stabiileina samanlaisissa olosuhteissa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on sinkin valmistuksen yhteydessä syntyvä rautasakka.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on jarosiittisakka.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on götiittisakka.
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen jätemateriaali on hematiittisakka.
6. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 1 – 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toinen jätemateriaali on kipsisakka.
7. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 1 – 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisättävän toisen jätemateriaalin määrä on 5 – 50 % ensimmäisen määrästä.

8. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 2 – 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisättävän toisen jättemateriaalin määrä on 10 – 30 % ensimmäisen määrästä.
- 5 9. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 1 – 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäisen jättemateriaalin raekoko on luokkaa alle 30 µm.
- 10 10. Jonkin edellä olevan vaatimuksen 1 tai 6 – 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisättävän toisen jättemateriaalin raekoko on vähintään kaksinkertainen ensimmäisen jättemateriaalin raekokoon nähden.
- 15 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen jättemateriaali on hydroksidisakka.
- 20 12. Patenttivaatimusten 1 ja 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toinen jättemateriaali on kipsisakka.
- 25 13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toisen jättemateriaalin raemuoto on pallomainen ja toisen neulasmainen.

TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu menetelmään metallurgisessa teollisuudessa syntyvän hienojakoisen jätemateriaalin suodattavuuden parantamiseksi. Menetelmän mukaisesti ensimmäiseen jätesakkaan lisätään ennen suodatusta jotain toista hienojakoista kiintoainetta, jota myös poistetaan prosessista, ja joka pysyy stabiilina samoissa olosuhteissa kuin ensimmäinenkin jätemateriaali.